# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-009061

(43)Date of publication of application: 11.01.2002

(51)Int.CI.

H01L 21/308

C23F 1/00 C23F 1/26

(21)Application number: 2000-189577

(71)Applicant: NEC KAGOSHIMA LTD

(22)Date of filing:

23.06.2000

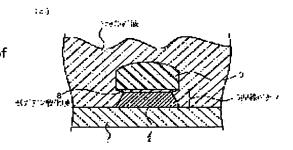
(72)Inventor: HARANO TOSHIHIKO

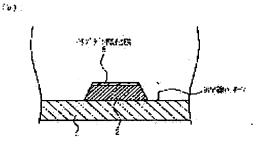
## (54) WET ETCHING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve a problem that the shape of a molybdenum cross section after the completion of etching becomes a wedge one, the coverage property of a film formed on the upper layer of molybdenum in a subsequent process is deteriorated and it becomes a cause for raising the defect of disconnection and the like, since the difference of an etching rate exists between a molybdenum oxide film existed on the surface of molybdenum and pure molybdenum below it when etching liquid where phosphoric acid, nitric acid, acetic acid and water are mixed is used if a wiring pattern is formed by immersing molybdenum in etching liquid and etching it.

SOLUTION: Wet etching is separately performed twice. In second wet etching, a thin molybdenum oxidized film 8 formed on the surface of molybdenum 2 is selectively etched by using etching liquid 7 including nitric acid. Thus, the side face of a wiring pattern 9 constituted of molybdenum 2 and the molybdenum oxide film 8 is made into the shape of a gradual forward taper.





#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

05.08.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# **BEST AVAILABLE COPY**

### (19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-9061

(P2002-9061A)

(43)公開日 平成14年1月11日(2002.1.11)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ		7	·-7]}*( <del>多考</del> )
H01L 21/	308	H01L	21/308	F	4K057
C23F 1/	00	C 2 3 F	1/00	Α	5 F 0 4 3
1/	26		1/26		

#### 審査請求 有 請求項の数10 OL (全 5 頁)

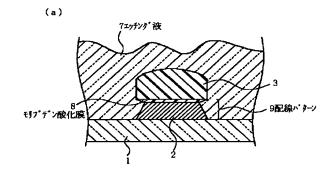
		番重請求 有 請求項の数10 01 (主 5 頁)		
(21)出願番号	特願2000-189577(P2000-189577)	(71)出顧人 000181284 鹿児島日本電気株式会社		
(22)出顧日	平成12年6月23日(2000.6.23)	鹿児島県出水市大野原町2080		
		(72)発明者 原野 俊彦 鹿児島県出水市大野原町2080 鹿児島日本 電気株式会社内		
		(74)代理人 100082935		
		弁理士 京本 直樹 (外2名)		
		Fターム(参考) 4K057 WA11 WA13 WB08 WD05 WE02		
		WE04 WE08 WE12 WG01 WG02		
		WGO3 WMO3 WMO4 WNO1 WNO2		
		5F043 AA26 AA27 AA40 BB18 BB30		
		DD22 DD30 FF03 GG02		

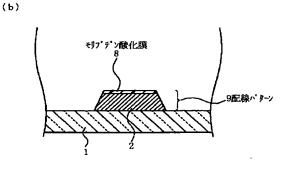
## (54) 【発明の名称】 ウェットエッチング方法

### (57)【要約】

【課題】モリブデンをエッチング液に浸してエッチングして配線パターンを形成する場合、リン酸、硝酸、酢酸、水を混合したエッチング液を使用すると、モリブデンの表面に存在するモリブデン酸化膜とその下の純モリブデンとの間にエッチングレートの差があるために、エッチング完了後のモリブデン断面の形状がくさび型になってしまい、後工程でモリブデンの上層に成膜する膜のカバレッジ性を悪くし、断線などの不良を起こす原因になっていた。

【解決手段】ウェットエッチングを2回に分けて行い、2回目のウェットエッチングにおいて、硝酸を含むエッチング液7を用いて、モリブデン2の表面に形成されている薄いモリブデン酸化膜8を選択的にエッチングすることにより、モリブデン2及びその上のモリブデン酸化膜8で構成する配線パターン9の側面をなだらかな順テーパーの形状とすることができる。





### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に酸化物層を有するMo(モリブデン)を主体とするMo系金属膜の上にレジストパターンを形成し、前記レジストパターンをマスクとして前記Mo系金属膜をエッチング除去して前記Mo系金属膜からなる配線パターンを形成するウェットエッチング方法であって、前記Mo系金属膜からなる配線パターンを形成・1回目のエッチングにより前記レジストパターンをマスクとして前記Mo系金属膜を配線パターンとし、2回目のエッチングにより前記Mo系金属膜を配線パターンとし、2回目のエッチングにより前記Mo系金属膜の表面にある酸化物層をエッチングして前記レジストパターンから前記レジストパターンの内側に後退した酸化物層のエッチング側面を形成することを特徴とするウェットエッチング方法。

【請求項2】 前記酸化物層のエッチングが、硝酸を含むエッチング液により行われる請求項1記載のウェットエッチング方法。

【請求項3】 前記硝酸を含むエッチング液は、前記硝酸の他に塩酸及び水を含む請求項2記載のウェットエッチング方法。

【請求項4】 前記酸化物層のエッチング側面が、前記 Mo系金属膜からなる配線パターンの側面と概略同一平面を構成する請求項1、2又は3記載のウェットエッチング方法。

【請求項5】 前記Mo系金属膜からなる配線パターンは、その表面からその底面に向かうに従って、配線幅がその幅の両側に広がる形状をなす請求項1、2、3又は4記載のウェットエッチング方法。

【請求項6】 前記2回目のエッチングは、ディップ式のエッチングにより行われる請求項1、2、3、4又は5記載のウェットエッチング方法。

【請求項7】 前記1回目のエッチングは、リン酸、硝酸、酢酸及び水を含むエッチング液により行われる請求項1、2、3、4、5又は6記載のウェットエッチング方法。

【請求項8】 前記1回目のエッチングは、ディップ式、或いは、シャワー式のエッチングにより行われる請求項1、2、3、4、5、6又は7記載のウェットエッチング方法。

【請求項9】 前記1回目及び前記2回目のエッチングが、同一の装置内で連続して行われるエッチングである請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載のウェットエッチング方法。

【請求項10】 前記1回目及び前記2回目のエッチングが、異なる装置で連続して行われるエッチングである請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載のウェットエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置、或いは、液晶表示装置等の配線パターンの形成に用いられるウェットエッチング方法に関する。

### [0002]

【従来の技術】薄膜トランジスタなどの配線材料として使用されるモリブデン(Mo)をエッチングする方法として、真空中にガスを導入し、プラズマを発生させてエッチングするドライエッチングと、被エッチング膜にエッチング液をスプレーなどで吹きかける、または、エッチング液に浸してエッチングするウェットエッチングの2つの方法がある。

【0003】ウェットエッチングで使用するエッチング 液としては、リン酸( $H_3PO_4$ )、硝酸( $HNO_3$ )、 酢酸( $CH_3COOH$ )および水を混合したエッチング 液を使用する場合がある。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のエッチング液でウェットエッチングを行なうと、モリブデンの表面に存在するモリブデン酸化膜とその下の純モリブデンとの間にエッチングレート(エッチング速度)の差があるために、エッチング完了後のモリブデン断面の形状が、くさび型と呼ばれる逆テーパーの形状になってしまい、後工程でモリブデンの上層に成膜する膜(絶縁あるは保護膜等)のカバレッジ性を悪くし、断線などの不良を起こす原因になっていた。

【0005】本発明の目的は、モリブデン、或いは、モリブデンの合金膜からなる配線パターンを形成するに当たって、配線パターンの側面をなだらかな順テーパー形状とすることのできるウェットエッチング方法を提供することにある。

## [0006]

【課題を解決するための手段】本発明のウェットエッチ ング方法は、表面に酸化物層を有するMo(モリブデ ン)を主体とするMo系金属膜の上にレジストパターン を形成し、前記レジストパターンをマスクとして前記M o 系金属膜をエッチング除去して前記M o 系金属膜から なる配線パターンを形成するウェットエッチング方法で あって、前記Mo系金属膜からなる配線パターンを形成 する工程が、2回のエッチングにより行われ、1回目の エッチングにより前記レジストパターンをマスクとして 前記Mo系金属膜をその膜厚全体に渡ってエッチングし て前記Mo系金属膜を配線パターンとし、2回目のエッ チングにより前記Mo系金属膜の表面にある酸化物層を エッチングして前記レジストパターンから前記レジスト パターンの内側に後退した酸化物層のエッチング側面を 形成することを特徴とし、前記酸化物層のエッチング が、硝酸を含むエッチング液により行われ、前記硝酸を 含むエッチング液は、前記硝酸の他に塩酸及び水を含 む、というものである。

【0007】また、上記ウェットエッチング方法は、前

記酸化物層のエッチング側面が、前記M o 系金属膜からなる配線パターンの側面と概略同一平面を構成し、前記 M o 系金属膜からなる配線パターンは、その表面からその底面に向かうに従って、配線幅がその幅の両側に広がる形状をなす、という形態を採る。

【0008】さらに、上記ウェットエッチング方法は、前記2回目のエッチングは、ディップ式のエッチングにより行われ、前記1回目のエッチングは、リン酸、硝酸、酢酸及び水を含むエッチング液により行われ、前記1回目のエッチングは、ディップ式、或いは、シャワー式のエッチングにより行われ、前記1回目及び前記2回目のエッチングが、同一の装置内で連続して行われる、或いは、異なる装置で連続して行われる、という形態を採る。

#### [0009]

【発明の実施の形態】本発明は、リン酸(H3PO4)、硝酸(HNO3)、酢酸(CH3COOH)および水を混合したエッチング液でモリブデンをエッチングして金属パターンを形成し、次いで塩酸(HCI)、硝酸(HNO3)、水を混合したエッチング液で、モリブデン酸化膜のみをエッチングし、エッチング後のモリブデンの断面をなだらかな順テーパー形状にトリムすることにより、後工程でモリブデンの上層に成膜する膜(絶縁あるは保護膜等)のカバレッジ性を良くし、断線などの不良を低減することを特徴とするエッチング方法である。

【0010】また、1回目のエッチングはシャワー式またはディップ式エッチングのどちらかでエッチングを行い、2回目のエッチングは、ディップ式エッチングのみでエッチングを連続して行うことを特徴とする。

【0011】また、モリブデン酸化膜のみをエッチング する上述のエッチング液には、硝酸 (HNO3) を混合 することにより、フォトレジストとモリブデン酸化膜と の間にエッチング液がしみ込み易くなり、モリブデンからなる金属パターンの断面をよりなだらかな順テーパー形状に出来ることを特徴とする。

【0012】次に、本発明の実施形態を図1、2に基づいて説明する。図1、2は本発明の実施形態の製造方法を製造工程順に示す模式断面図であり、モリブデン配線パターン(薄膜トランジスタ用など)の部分を拡大した形で示す模式断面図である。

【0013】配線パターンの形成方法としては、まず、ガラス、或いは、ガラス及びその上の絶縁膜をベースとする絶縁基板1の上にモリブデン2をスパッタ法により成膜し、フォトレジスト法(フォトレジスト途布、露光、現像)によりモリブデン2の上にフォトレジストパターン3を形成する(図1(a))。

【0014】次に、ウェットエッチングにより、フォトレジストパターン3に覆われていない部分のモリブデン2を全てエッチングし、最後にフォトレジストパターン3を剥離し、配線パターン9を形成する。

【0015】この時のウェットエッチング方法としては、まず、リン酸(H3PO4)、硝酸(HNO3)、酢酸(CH3COOH)および水を混合したエッチング液を使用し、シャワー式(或いは、ディップ式)エッチングで、フォトレジストパターン3に覆われていない部分のモリブデン2に、シャワー4からのスプレー5を吹きかけて、全てエッチング除去すると、整形前配線パターン6が形成される(図1(b))。

【0016】次に、連続して塩酸(HCI)、硝酸(HNO3)、水を混合したエッチング液7を使用し、ディップ式エッチングで整形前配線パターン6の表面に存在するモリブデン酸化膜8のみをエッチングすると、整形前配線パターン6は配線パターン9となる(図2(a))。

【0017】その後、純水リンスおよび乾燥を行い、フォトレジストパターン3を剥離すれば、側面がなだらかな順テーパー形状をなすモリブデンからなる配線パターン9が得られる(図2(b))。

【0018】以上述べたウェットエッチング方法をもう少し詳細に説明する。

【0019】まず、ガラス、又は、ガラス上の絶縁膜からなる絶縁基板1の上にスパッタ法でモリブデン2を200~300nm程度成膜し、フォトレジスト法でモリブデンからなる整形前配線パターン6を形成する。

【0020】ウェットエッチングでモリブデン2をエッチングする時に、スプレー5のエッチング液は、リン酸(H3PO4)、硝酸(HNO3)、酢酸(CH3COOH)および水を混合したエッチング液であり、具体的には、例えば、リン酸:硝酸:酢酸=79%:0.5%:3.2%の混合比からなり、エッチング槽内で液温を35~45℃程度に保つ。この時のエッチング時間は、シャワー式エッチングの場合は100~200秒程度、ディップ式エッチングの場合は200~300秒程度である

【0021】続いて行うエッチングには、塩酸(HCI)、硝酸(HNO3)、水を混合したエッチング液7を用い、具体的には、例えば、塩酸:硝酸=17.6%:1.6%の混合比からなるものを使用する。

【0022】このエッチング液をエッチング槽内で液温 20~30℃程度に保ち、アップフローによるディップ 式エッチングで20~40秒程度エッチングを行い、モ リブデンからなる整形前配線パターン6の表面に存在す るモリブデン酸化膜8のみをエッチングする。この時の ディップ時間は、薄いモリブデン酸化膜8をエッチング するので、20~40秒程度で十分である。

【0023】また、このウェットエッチングを必ずディップ式エッチングで行う理由は、上述のエッチング液7の粘度が低いために(10cp以下)、シャワー式でエッチングを行うと、エッチング液とモリブデン酸化膜が反応する前に、エッチング液が次々と入れ替わり、エッ

チング液とモリブデン酸化膜との接触時間が短くなり、 エッチング反応が起こらないからである。

【0024】また、このエッチング液7に硝酸(HNO3)を混合することにより、フォトレジストパターン3とモリブデン酸化膜8との間にエッチング液がしみ込み易くなるので、配線パターン9の断面をよりなだらかな順テーパー形状にすることが出来る。

【0025】ここで、ウェットエッチング装置は、エッチング槽、純水リンス槽および乾燥槽からなる枚葉式の装置であり、エッチング槽はエッチング液を吹きかけるスプレー(シャワー式エッチング)の機能、およびエッチング液を槽内に貯めることができるアップフロー(ディップ式エッチング)の両機能を備えているものとする。また、エッチング槽は、2種類のエッチング液を使用するので2槽以上のエッチング槽を備えているものとする。

【0026】さらに、上記の実施形態においては、2槽以上のエッチング槽を備えるエッチング装置を用いて、1回目のエッチングをリン酸、硝酸、酢酸、水を混合したエッチング液で、2回目のエッチングを塩酸、硝酸、水を混合したエッチング液で行うが、1回目及び2回目ののエッチングを同じエッチング槽内で連続して行うか、或いは、異なるエッチング槽で連続してエッチングするという形態が考えられる。

【0027】モリブデンをリン酸(H3PO4)、硝酸(HNO3)、酢酸(CH3COOH)および水を混合したエッチング液のみでウェットエッチングすると、モリブデンの表面に存在するモリブデン酸化膜とその下の純モリブデンとの間にエッチングレート(エッチング速度)に差があるために、エッチング完了後のモリブデン断面の形状が、図1(b)に示す整形前配線パターン6のように、くさび型と呼ばれる逆テーパーの形状になってしまう。

【0028】そこで、リン酸  $(H_3PO_4)$  、硝酸  $(HNO_3)$  、酢酸  $(CH_3COOH)$  および水を混合したエッチング液を使用して、シャワー式あるいはディップ式エ

ッチングでフォトレジストに覆われていない部分のモリブデンを全てエッチングした後に、塩酸(HCI)、硝酸(HNO3)、水を混合したエッチング液を使用してディップ式エッチングを行うことにより、モリブデン表面に存在するモリブデン酸化膜のみをエッチングすることができ、なだらかな順テーパー形状の側面を有するモリブデンからなる配線パターンが得られる。

【0029】以上の説明では、配線パターンの金属としてモリブデンを例に挙げて説明したが、モリブデンの合金からなる配線パターンに対しても本発明のウェットエッチング方法を適用できることは勿論のことである。

#### [0030]

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のウェットエッチング方法によれば、モリブデンからなる配線パターンを形成するに当たって、ウェットエッチングを2回に分けて行い、2回目のウェットエッチングにおいて、硝酸(HNO3)を含むエッチング液を用いて、モリブデンの表面に形成されている薄いモリブデン酸化膜を選択的にエッチングすることにより、モリブデン及びその上のモリブデン酸化膜で構成する配線パターンの側面をなだらかな順テーパーの形状とすることができる。

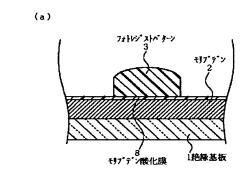
### 【図面の簡単な説明】

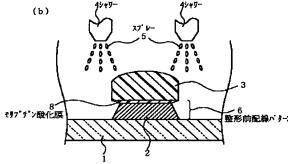
【図1】本発明の実施形態の製造方法を製造工程順に示す模式断面図である。

【図2】図1に続く製造工程を示す模式断面図である。 【符号の説明】

- 1 絶縁基板
- 2 モリブデン
- 3 フォトレジストパターン
- 4 シャワー
- 5 スプレー
- 6 整形前配線パターン
- 7 エッチング液
- 8 モリブデン酸化膜
- 9 配線パターン

【図1】





## 【図2】

